

DESCRIPCIÓN

MICROSCOPIO PARA LA CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE UNA MUESTRA

CAMPO DE LA INVENCION

5

La presente invención pertenece al campo de los microscopios para la caracterización espectroscópica de una muestra y, más concretamente, al de los microscopios para la caracterización espectroscópica de una muestra sometida a condiciones extremas, cuya área está comprendida en el rango que va desde los micrómetros cuadrados hasta las décimas de milímetros cuadrados.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15

Las medidas espectroscópicas son habitualmente utilizadas en diversas áreas científicas como la física, química, biología, geología y, en general, áreas relacionadas con la ciencia de materiales, donde constituyen una herramienta fundamental para su caracterización. Estas técnicas son muy útiles como sondas no destructivas, para la caracterización de materiales sometidos a diversas condiciones ambientales de presión, temperatura, campo magnético, etc. En tales condiciones, estas medidas, que se realizan por medio de espectrómetros, requieren la adaptación de dichos instrumentos a entornos de muestra extremos que en general emplean microscopios para su observación.

20

25

En el caso de los espectrómetros convencionales que operan con micromuestras, éstos incorporan un microscopio con un acoplamiento rígido que limita su flexibilidad. Sin embargo, las medidas espectroscópicas de micromuestras emplazadas en entornos complejos o de difícil acceso, tales como criostatos, celdas de presión, platinas calefactoras, cápsulas herméticas de vidrio, etc., requieren de una microscopía adecuada. Los entornos de muestra son en ocasiones voluminosos y su adaptación a un

microscopio convencional es compleja y, en la mayor parte de los casos, físicamente imposible, debido a la limitada distancia de trabajo de los objetivos y el espacio accesible de muestra.

5 Aunque diversos equipos de FTIR (equipos que utilizan Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier) incorporan microscopios con una óptica de reflexión (objetivos tipo Cassegrain) para focalización de luz y detección en modo de transmisión, tales dispositivos son rígidos y operan con distancias de trabajo muy limitadas para incorporar celdas o entornos de micromuestra con distancias de trabajo
10 superiores a 2 cm.

En el caso de la técnica de absorción óptica, esta dificultad se ve acentuada para microscopios con óptica confocal ya que ésta resulta inapropiada, habida cuenta de la necesidad de disponer de un objetivo de iluminación y de un objetivo de detección a
15 ambos lados de la muestra.

No obstante, los microscopios habituales emplean óptica confocal, ya que a pesar de que esta configuración no es adecuada para la absorción, y otras técnicas que precisen disponer de una óptica focalizada de transmisión (*forward scattering*), su uso es
20 recomendado en técnicas espectroscópicas en configuración de retrodifusión (*back-scattering*) tales como Raman, Reflectancia, Fotoluminiscencia, etc. Los microscopios habituales ofrecen sistemas de visión convencionales con revolver de objetivos y un sistema de iluminación con lentes concentradoras que impiden la medida de Absorción con microfoco para la muestra (I) y entorno de referencia (I_0).

25 Estas limitaciones de los microscopios convencionales, bien por la configuración confocal, bien por la rigidez de diseño con objetivos anclados a posiciones fijas y escaso espacio de acceso de muestra, hacen imposible llevar a cabo determinadas experiencias que requieren la obtención de imagen y la sonda microscópica de
30 espectroscopia simultáneamente. Es importante conocer el lugar donde se realiza la exploración (sondeo) y que sea reproducible; sin embargo, los sistemas de

caracterización espectroscópica comerciales actuales no proporcionan la imagen del área de exploración de la muestra y el espectro de forma simultánea.

Además, los microscopios convencionales operan con su eje óptico vertical o en una orientación próxima a ésta. Este diseño no permite emplear el microscopio en una configuración de eje óptico horizontal, configuración que resulta necesaria cuando el acceso óptico es únicamente a través de ventanas verticales. Ejemplos de esta problemática son el caso de criostatos de cabeza y ventanas verticales (como por ejemplo los de baño de helio o nitrógeno), cubetas o celdas líquidas con acceso óptico horizontal, etc.

Desde el punto de vista de la alta presión, la utilización de las denominadas celdas de yunque de diamante (o de otra gema como zafiro, moissonitas, etc.) constituyen la técnica más utilizada en estudios de alta presión, y la espectroscopia constituye una técnica esencial para la caracterización de la materia sometida a tales condiciones extremas. La realización de medidas espectroscópicas en las muestras micrométricas contenidas en este tipo de celdas está muy restringida por las dimensiones de las celdas. Además las celdas pueden ser asimétricas, lo que implica que las distancias de trabajo puedan variar a un lado y otro de la celda, y por tanto que los caminos ópticos para el sistema de iluminación y de detección sean diferentes (no equivalentes).

Por otra parte, los yunques de diamante, zafiro u otras gemas utilizadas en las celdas de presión, son medios dieléctricos que presentan dispersión cromática y dependiendo de la geometría pueden desviar el haz de forma distinta para la iluminación y la detección. Este problema en general no se consigue paliar con los microscopios convencionales dada la rigidez mecánica de los objetivos tanto de iluminación como de detección, que impiden un posicionamiento de los objetivos fuera del eje óptico del microscopio. Este aspecto limita la realización de las medidas espectroscópicas en aquellas circunstancias en que los entornos de muestra requieran una focalización independiente.

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención trata de resolver los inconvenientes mencionados anteriormente mediante un microscopio para la caracterización espectroscópica de una muestra, estando el área de la muestra comprendido en el rango que va desde los micrómetros cuadrados hasta las décimas de milímetros cuadrados, que permite caracterizar espectroscópicamente cualquier material con características susceptibles de ser medidas espectroscópicamente, mediante técnicas de absorción, luminiscencia, espectroscopía resuelta en tiempo y espectroscopía Raman.

Concretamente, en un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un microscopio con óptica de doble objetivo para la caracterización espectroscópica de una muestra cuya área está comprendida en el rango que va desde los micrómetros cuadrados hasta las décimas de milímetros cuadrados, que comprende un sistema de iluminación configurado para iluminar la muestra en un punto cuyo diámetro está comprendido entre aproximadamente 5 μm y 30 μm , y un sistema de enfoque y detección configurado para recoger la señal procedente de la muestra iluminada.

El sistema de iluminación y el sistema de enfoque y detección son independientes, están situados en lados opuestos de la muestra, presentan movilidad independiente a lo largo de las tres direcciones del espacio y están configurados para permitir cualquier medida espectroscópica, incluyendo la absorción, de muestras emplazadas en entornos dispersivos y de difícil acceso.

En una posible realización, el microscopio comprende además un sistema portamuestras, situado entre el sistema de iluminación y el sistema de enfoque y detección, extraíble e independiente de ambos sistemas, con movilidad en los tres ejes, y configurado para fijar diferentes tipos de entornos de muestra, o la muestra directamente, entre dos plataformas comprendidas en dicho sistema portamuestras. Preferentemente, una de dichas plataformas es móvil y se desplaza por al menos dos guías.

En una posible realización, el sistema de iluminación comprende un objetivo de reflexión configurado para aprovechar la mayor cantidad de luz procedente de una fuente de luz y focalizarla sobre la muestra. Preferentemente, el sistema de iluminación comprende además un adaptador alineado con la parte anterior del objetivo de reflexión y configurado para permitir la utilización de diferentes fuentes de luz para iluminar la muestra.

En una posible realización, el sistema de enfoque y detección comprende un objetivo de reflexión configurado para recoger la luz procedente de la muestra iluminada y focalizarla en una fibra óptica.

En una posible realización, el sistema de enfoque y detección comprende una lámina semirreflectante, configurada para dividir el haz de luz procedente de la muestra, en dos haces de luz: un haz de luz reflejado y un haz de luz transmitido. Preferentemente, en la dirección de la luz reflejada se sitúa una cámara configurada para recibir y almacenar las imágenes procedentes del área de exploración de la muestra en tiempo real. Preferentemente, en la dirección de la luz transmitida se sitúa un adaptador de fibra óptica configurado para conectar la fibra óptica a cualquier dispositivo de caracterización espectroscópica.

En una posible realización, los sistemas que comprende el microscopio se encuentran acoplados a una columna configurada para permitir el anclaje de diversos elementos. Preferentemente, la columna comprende una placa base en cada uno de sus dos extremos, estando los planos de las placas bases situados perpendicularmente a la columna. Alternativamente, dicha columna comprende una placa base en uno de los dos extremos del dispositivo, estando el plano de la placa base situado perpendicularmente a la columna.

Preferentemente, dichas placas base presentan una pluralidad de orificios roscados.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, de acuerdo con un ejemplo preferente de realización práctica del mismo, y para complementar esta descripción, se acompaña como parte integrante de la misma, un juego de dibujos, cuyo carácter es ilustrativo y no limitativo. En estos dibujos:

La figura 1 muestra un esquema de un microscopio para la caracterización espectroscópica de una muestra, de acuerdo con una realización de la invención

La figura 2 muestra un esquema de un sistema portamuestras comprendido en el microscopio de la invención, de acuerdo con una realización de la invención.

La figura 3 muestra un esquema de un sistema de iluminación comprendido en el microscopio de la invención, de acuerdo con una realización de la invención.

La figura 4 muestra un esquema de un sistema enfoque-detección comprendido en el microscopio de la invención, de acuerdo con una realización de la invención.

La figura 5 muestra un esquema de una muestra situada en el interior de una celda de diamante.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

En este texto, el término “comprende” y sus variantes no deben entenderse en un sentido excluyente, es decir, estos términos no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos.

Además, los términos “aproximadamente”, “sustancialmente”, “alrededor de”, “unos”, etc. deben entenderse como indicando valores próximos a los que dichos términos acompañen, ya que por errores de cálculo o de medida, resulte imposible conseguir esos valores con total exactitud.

Además, se entiende por micromuestra una muestra de un material que presenta propiedades sensibles de ser caracterizadas espectroscópicamente, y cuya área de inspección está comprendida en el rango que va desde los micrómetros cuadrados hasta las décimas de milímetros cuadrados.

5

Además, se entiende por distancia de trabajo la distancia existente entre la parte posterior del objetivo de reflexión y la muestra que se quiere inspeccionar, cuando el sistema está focalizado.

10

Además, se entiende por orificio roscado un orificio cuyo interior presenta una espiral saliente que permite roscar diferentes elementos, tales como tornillos.

15

Además, se entiende por celda de presión de yunques de diamante (DAC, Diamond Anvil Cell) un dispositivo que permite la aplicación de altas presiones sobre muestras confinadas en su interior, en las cuales se realiza la espectroscopia óptica bajo presión. En general, el diseño básico de una "DAC" consiste en dos diamantes dispuestos en un sistema de yunques, proporcionando suficiente calidad visual como para permitir medidas espectroscópicas. La celda permite además una excelente observación directa bajo un microscopio y obtención de imágenes en tiempo real del estado en el que se encuentra la muestra. Entre ambos diamantes se encuentra ubicada una junta metálica, o gasket, en la que se realiza un orificio con el fin de albergar la muestra, reduciendo así el gradiente de presión y aumentando la estabilidad de la celda. El cilindro resultante es la cavidad donde se introduce la micromuestra, así como las bolas de rubí que actúan como sensores de presión y el medio necesario para establecer la presión hidrostática. La acción de unos tornillos permite comprimir los yunques entre sí, y aumentar la presión en el interior de la cavidad. Este dispositivo permite, a partir de cantidades microscópicas de una muestra, analizar tanto sólidos como líquidos.

20

25

30

Además, se entiende por contenedor o entorno de muestra el ambiente que rodea la muestra. Este entorno o contenedor puede ser simple (como por ejemplo el aire o un

vidrio sobre el que sitúa la muestra) o complejo (cuando la muestra se encuentra en el interior de un dispositivo, como por ejemplo una celda o un criostato).

5 Las características del microscopio de la invención, así como las ventajas derivadas de las mismas, podrán comprenderse mejor con la siguiente descripción, hecha con referencia a los dibujos antes enumerados.

10 Las siguientes realizaciones preferidas se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención. Además, la presente invención cubre todas las posibles combinaciones de realizaciones particulares y preferidas aquí indicadas. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención.

15 A continuación se describe el microscopio para la caracterización espectroscópica de una micromuestra, de acuerdo con el esquema del mismo de la figura 1. El microscopio 10 de la invención permite caracterizar espectroscópicamente cualquier material con características susceptibles de ser medidas espectroscópicamente, mediante técnicas de absorción, luminiscencia, espectroscopía resuelta en tiempo y espectroscopía Raman.
20 Ejemplos no limitativos de estos materiales son: aislantes, semiconductores, metálicos o moleculares, en cualquiera de sus estados.

El microscopio 10 de la invención comprende dos sistemas independientes y autónomos que permiten dotar al dispositivo de gran versatilidad: sistema de
25 iluminación 12 y sistema de enfoque y detección 13. Además, preferentemente, el microscopio de la invención comprende un sistema portamuestras 11, independiente y autónomo de los otros dos sistemas.

30 La figura 1 muestra una realización particular del microscopio 10 de la invención, que comprende los tres sistemas: sistema portamuestras 11, sistema de iluminación 12 y sistema de enfoque y detección 13.

La gran ventaja de esta independencia es poder utilizar diversas fuentes para iluminar, poder realizar medidas sobre diferentes tipos de muestras contenidas en diversos entornos de muestra complejos, tales como celdas de alta presión, criostatos o platinas calefactoras sin las restricciones de los microespectrómetros convencionales, tener la posibilidad de utilizar diferentes tipos de espectrómetros y todo ello pudiendo ver al mismo tiempo la muestra analizada y su espectro en tiempo real.

Preferentemente, estos tres sistemas 11, 12, 13 se encuentran acoplados a una columna 14 que permite el anclaje de diversos elementos gracias a unos medios de sujeción y tornillería. Preferentemente, la columna 14 es ranurada, de aluminio y de sección cuadrada, y presenta al menos un carril 15 en cada uno de sus cuatro lados para mejorar el anclaje de los elementos necesarios, así como el movimiento de los mismos.

En una posible realización, la columna 14 presenta una placa base 16, 17 en cada uno de sus dos extremos. El plano de cada placa base 16, 17 está situado perpendicularmente a la columna 14 y tiene las dimensiones suficientes para aportar estabilidad al conjunto. Preferentemente, las placas base 16, 17 presentan una pluralidad de orificios roscados 18 en determinadas posiciones, que permite la ubicación de elementos auxiliares y el anclaje del microscopio 10 a una mesa óptica. En una posible realización, las placas base 16, 17 son de aluminio y de sección cuadrada.

Las dos placas base 16, 17, además de servir de base al dispositivo, permiten que el microscopio 10 pueda trabajar de forma vertical u horizontal. Es decir, gracias a las dos placas base 16, 17, el microscopio 10 tiene la flexibilidad suficiente para poder operar en posición horizontal -con el eje óptico paralelo a una mesa-, o en posición vertical -con el eje óptico perpendicular a una mesa-, manteniendo toda la operatividad del equipo. Esta característica es muy ventajosa para operar en entornos con accesos verticales u horizontales de una forma rápida y eficaz.

En otra posible realización, la columna 14 presenta una única placa base 17 en uno de

los dos extremos del dispositivo. Esta configuración es válida cuando se quiere trabajar con el microscopio en posición vertical.

5 A diferencia de los microscopios con óptica confocal, en los cuales el objetivo de iluminación y el objetivo de detección se encuentran en el mismo lado de la muestra, en el microscopio 10 de la invención el sistema de iluminación 12 y el sistema de enfoque y detección 13 se sitúan en lados opuestos de la muestra, lo que permite realizar, además de otras medidas espectroscópicas, la medida de la absorción óptica de la muestra, que requiere ser en transmisión. Por lo tanto, el sistema portamuestras 11 se
10 sitúa entre el sistema de iluminación 12 y el sistema de enfoque y detección 13.

La figura 2 muestra una posible realización del sistema portamuestras 20 comprendido, preferentemente, en el microscopio de la invención.

15 Dicho sistema 20 comprende dos plataformas 21, 22, preferentemente rectangulares, cuyos dos lados enfrentados presentan cada uno un corte idéntico, preferentemente en forma de V, y más preferentemente en forma de U, siendo los dos cortes simétricos tal que cuando dichas dos plataformas 21, 22 se aproximan, sólo están en contacto en los extremos de dichos dos lados enfrentados. De esta forma, el entorno de la muestra (o la
20 muestra directamente) queda fijado en el espacio existente entre las dos plataformas 21, 22. En una posible realización, las plataformas 21, 22 son de aluminio.

Preferentemente, una de las plataformas 21 es móvil y se desplaza por al menos dos guías 23, preferentemente de forma cilíndrica, que garantizan el alineamiento y
25 enfrentamiento de las dos plataformas 21, 22 para anclar la muestra o el entorno de muestra.

En una posible realización, dichas guías 23 están insertadas en los laterales enfrentados de dos soportes 24, 25 que se encuentran situados debajo de las plataformas 21, 22 de
30 tal forma que cada plataforma 21, 22 está unida a un único soporte 24, 25 gracias a unos medios de sujeción, tales como tornillos. En otra posible realización, los

soportes 24, 25 se encuentran situados encima de las plataformas. En una realización particular, las guías 23 son de aluminio.

Preferentemente, la otra plataforma 22 se encuentra unida a un microposicionador XY 28 que a su vez está unido a un soporte metálico 26 preferentemente en forma de “L” anclado a la columna 27. Este conjunto microposicionador XY 28 + soporte metálico 26 permite posicionar la muestra o el entorno de la muestra con precisión micrométrica en el plano XY, en cada uno de los dos ejes, fijando el sistema portamuestras 20 en una posición escogida de la columna 27. De esta forma, el microscopio se adapta a la muestra, y no la muestra al microscopio, como ocurre con los dispositivos comprendidos en el estado de la técnica. En otra posible realización, esta plataforma 22 se encuentra unida a un microposicionador XYZ anclado a la columna 27.

Este sistema portamuestras 20 permite medir todo tipo de cubetas, vasos de precipitados, platinas calefactoras, portaobjetos de vidrio, preparaciones de rocas y minerales o muestras microscópicas convencionales, además de utilizar diferentes tipos de celdas DAC o cápsulas PETRI; y todo ellos con diferentes dimensiones, debido a que el entorno de la muestra (o la muestra directamente) permanece anclada entre las dos plataformas, independientemente de su tamaño.

Además el sistema portamuestras 20 es extraíble, de tal forma que, en el caso de que el microscopio de la invención comprenda dicho sistema, éste se puede retirar fácilmente de la columna 27. Esta extracción es necesaria cuando se realicen medidas de muestras en el interior de un elemento que debido a su rigidez y/o a su volumen no requiera la utilización del sistema portamuestras 20, como por ejemplo medidas a baja temperatura utilizando un criostato. En este caso, podemos realizar el alineamiento partiendo de dejar fija la muestra y utilizando directamente los sistemas de posicionamiento tanto del sistema de iluminación como del sistema de enfoque y detección.

La figura 3 muestra una posible realización del sistema de iluminación 30 comprendido en el microscopio de la invención. Preferentemente, este sistema 30 se sitúa por debajo de la muestra a caracterizar, iluminando de esta forma el lado inferior de la muestra.

5 El sistema de iluminación 30 comprende un objetivo de reflexión 31 que permite aprovechar la mayor cantidad de luz procedente de una fuente de luz, focalizándola en la muestra en un punto cuyo diámetro está comprendido entre aproximadamente 5 μm y 30 μm . Un experto en la materia entenderá que el valor adecuado de diámetro del punto sobre la muestra depende de diversos factores, como por ejemplo de las características
10 del objetivo o de la fuente de luz.

La parte anterior del objetivo de reflexión 31a se encuentra preferentemente enroscada al orificio 32 de un soporte 33, siendo dicho soporte 33 preferentemente de aluminio y de sección cuadrada. En una posible realización, la parte anterior del objetivo de
15 reflexión 31a y la superficie lateral del orificio 32 del soporte 33 presentan un roscado del tipo RMS que permite una perfecta adaptación concéntrica del objetivo 31 al soporte 33. Este roscado permite alinear el objetivo 31 respecto del sistema de iluminación 30 (fibra, LED,...) y corregir, mediante el propio sistema roscado, la desviación ocasionada por la apertura numérica de la fuente.

20 En el lado opuesto del orificio 32 del soporte 33 donde se encuentra el objetivo de reflexión 31, se enrosca un adaptador 34 para fibra óptica, LED o cualquier otro sistema de iluminación, lo que permite la utilización de diferentes fuentes de luz, de tal forma que el adaptador 34 y la parte anterior del objetivo de reflexión 31a se
25 encuentren alineados a lo largo del eje central del orificio 32. Es importante que la posición del objetivo 31 con respecto al adaptador 34 quede fija, utilizando para ello los elementos que sean necesarios, tales como contraroscas

El conjunto objetivo de reflexión 31-soporte 33-adaptador 34 está montado sobre un
30 microposicionador XYZ 35 anclado a su vez a la columna 36 central, permitiendo desplazar el sistema de iluminación 30 en cada uno de los tres ejes. De esta forma, una

vez alineado el sistema de iluminación 30 respecto del objetivo 31, todo el conjunto se mueve solidario mediante el microposicionador XYZ 35.

En el caso de entornos de muestra complejos, el tamaño del contenedor limita la aproximación del objetivo a la muestra, por lo que se requiere el uso de objetivos con largas distancias de trabajo, como por ejemplo distancias comprendidas entre aproximadamente 9mm y 25 mm lo que permite que el entorno de muestra pueda ser de entre 18 mm y 50 mm.

Este sistema de iluminación permite focalizar la luz en un punto determinado con gran precisión, lo que resulta fundamental en el caso de las medidas de absorción óptica, donde la focalización de la fuente de luz en un punto de la muestra y en su entorno es crítico.

La figura 4 muestra una posible realización del sistema de enfoque y detección 40 comprendido en el microscopio de la invención

El sistema de enfoque y detección 40 comprende un objetivo de reflexión 41 que permite recoger la luz procedente de la muestra iluminada y focalizarla en una fibra óptica. Preferentemente, el objetivo de reflexión del sistema de iluminación y el objetivo de reflexión 41 del sistema de enfoque y detección 40 presentan las mismas características, lo que permite un mejor aprovechamiento de la luz al tratarse de un sistema simétrico.

La parte anterior del objetivo de reflexión 41a se encuentra enroscada a un orificio roscado situado en una de las caras de un dispositivo 42. Preferentemente, el orificio roscado y la parte anterior del objetivo de reflexión 41a presentan la misma métrica RMS. Este dispositivo 42, además de servir de sujeción a diferentes elementos, presenta otra serie de ventajas como no permitir que entre suciedad al objetivo o evitar la entrada de luz del exterior. En una posible realización, el dispositivo 42 es de aluminio y con forma de cubo.

El dispositivo 42 comprende además en su cara opuesta, otro orificio unido a un microposicionador XY 44. En una posible realización el microposicionador XY 44 se encuentra atornillado al orificio. En otra posible realización el microposicionador XY 44 se encuentra roscado al orificio.

5

La misión del microposicionador XY 44 es corregir la desviación del haz de luz provocada por una lámina semirreflectante 45 situada en el interior del dispositivo 42. Dicha lámina semirreflectante 45 está configurada para dividir el haz de luz incidente, procedente de la muestra a través del objetivo de reflexión 41, en dos haces de luz: un haz de luz reflejado y un haz de luz transmitido. De esta forma, es posible trabajar con la luz incidente, la luz reflejada y la luz transmitida en tiempo real. Esto tiene la ventaja de poder explorar un determinado área al mismo tiempo, pudiéndolo contemplar a través de una cámara 46 que permita recibir y almacenar las imágenes en tiempo real.

10

15

El haz reflejado se recoge en la cámara 46, que se encuentra anclada a un orificio situado en una de las caras del dispositivo 42, mediante un conjunto de elementos comerciales estándar, tales como tornillos, o mediante roscado, lo cual permite ajustar la distancia entre la cámara 46 y la lámina semirreflectante 45. Un experto en la materia entenderá que esta abertura deberá estar situada en la dirección de la imagen reflejada por la lámina semirreflectante 45.

20

En el interior del microposicionador XY 44 se sitúa concéntricamente un adaptador de fibra óptica 43 que permite la conexión de la fibra óptica a cualquier dispositivo de caracterización espectroscópica. La fibra óptica recoge el haz de luz transmitido procedente de la muestra y lo transmite hasta dicho dispositivo de caracterización, de tal forma que es posible realizar el análisis espectroscópico de la muestra.

25

Las características de este adaptador 43 se ajustan al dispositivo de caracterización espectroscópica. Esta versatilidad permite la utilización de diversos dispositivos de caracterización espectroscópica, simplemente cambiando el adaptador a la salida. Este

30

adaptador permite trabajar bien con una fibra simple, utilizando conectores de fibra (SMA, FC-PC ...) o con bundles de fibras.

Preferentemente, la lámina semireflectante 45, que es reemplazable, presenta un amplio rango espectral de trabajo, está optimizada de acuerdo a las exigencias espectroscópicas, y presenta una inclinación de 45° con respecto al eje del microscopio, de tal forma que parte de la luz que incide en la lámina se orienta hacia el microposicionador XYZ 44 y la parte restante hacia la cámara 46. Además, dicha lámina semireflectante 45 se encuentra unida a una de las caras interiores 47 sin orificios del dispositivo 42.

Preferentemente, dicha cara 47 presenta en su exterior, al menos dos guías cilíndricas 48 que permiten retirar la lámina semireflectante 45 del interior del dispositivo 42, de tal forma que toda la luz incidente procedente de la muestra sea transmitida directamente a la fibra óptica 43. Esta configuración es conveniente en los casos en que se requiera analizar el 100% de la luz transmitida por la muestra.

Preferentemente, este sistema de enfoque y detección 40 está situado sobre un microposicionador XYZ 49 anclado a la columna central 50, permitiendo desplazar el sistema de enfoque y detección 40 en altura y en el plano XY.

Ejemplo

A continuación se muestra un ejemplo concreto de realización de la invención y los resultados obtenidos.

El microscopio comprende tres sistemas independientes y autónomos: sistema portamuestras, sistema de iluminación y sistema de enfoque y detección.

Estos tres sistemas se encuentran acoplados a una columna ranurada de 500 milímetros de longitud y $100 \times 100 \text{ mm}^2$ de sección, lo que permite realizar medidas contemplando

diferentes configuraciones. Esta columna es de aluminio y de sección cuadrada, y presenta dos carriles en cada una de sus cuatro caras rectangulares para permitir el anclaje de los diferentes elementos del microscopio, así como el movimiento de los mismos.

5

La columna está atornillada en su extremo inferior a una placa de base cuadrada, de dimensiones $300 \times 300 \text{ mm}^2$. La placa base es de aluminio y presenta una pluralidad de orificios roscados, lo que permite la ubicación de elementos auxiliares y el anclaje del microscopio a una mesa óptica.

10

El sistema portamuestras se sitúa entre el sistema de iluminación y el sistema de enfoque y detección, permitiendo además de medidas de excitación y luminiscencia, la realización de medidas de absorción óptica sobre la muestra. Este sistema portamuestras es extraíble y comprende dos plataformas rectangulares de aluminio, cuyos dos lados enfrentados presentan cada uno un corte idéntico en forma de V, siendo los dos cortes simétricos tal que cuando dichas dos plataformas se aproximan, sólo están en contacto en los extremos de dichos dos lados enfrentados. De esta forma, el entorno de la muestra (o la muestra directamente) queda fijado en el espacio existente entre las dos plataformas.

15

20

Una de las plataformas es móvil y se desplaza por dos guías de forma cilíndrica, que garantizan el alineamiento y enfrentamiento de las dos plataformas para anclar entornos de muestras o muestras de un tamaño de hasta 100 milímetros de diámetro o lado.

25

Estas guías cilíndricas se encuentran insertadas en los laterales enfrentados de dos soportes que se sitúan debajo de las dos plataformas, de tal forma que cada plataforma está unida, gracias a unos tornillos, a un único soporte

30

La otra plataforma se encuentra unida a un microposicionador XY que a su vez está unido a un soporte metálico en forma de "L" anclado a la columna ranurada. Este conjunto microposicionador XY + soporte metálico permite posicionar la muestra o el

entorno de la muestra con precisión micrométrica en el plano XY con un recorrido de 25 milímetros en cada uno de los dos ejes, fijando el sistema portamuestras en una posición escogida de la columna.

5 El sistema de iluminación comprende un objetivo de reflexión 25×/0.4NA UV-VIS, con distancia de trabajo de 14.5 milímetros. La parte anterior de este objetivo de reflexión se encuentra enroscada al orificio de un soporte de aluminio de sección cuadrada. El objetivo de reflexión y la superficie lateral del orificio del soporte presentan un roscado de tipo RMS que permite una perfecta adaptación concéntrica del
10 objetivo al soporte.

En el lado opuesto del orificio del soporte de aluminio donde se enrosca el objetivo de reflexión, se enrosca un adaptador para fibra óptica de tal forma que el adaptador y la parte anterior del objetivo de reflexión se encuentren alineados a lo largo del eje central
15 del orificio.

El conjunto objetivo de reflexión-soporte-adaptador está montado sobre un microposicionador XYZ anclado a su vez a la columna central, permitiendo desplazar el sistema de iluminación en altura y en el plano XY con un recorrido de 25 milímetros
20 en cada uno de los tres ejes.

El sistema de enfoque y detección comprende un objetivo de reflexión 25×/0.4NA UV-VIS, con distancia de trabajo de 14.5 milímetros, que permite recoger la luz procedente de la muestra iluminada y focalizarla en una fibra óptica.

25 La parte anterior de este objetivo de reflexión se encuentra enroscada a un orificio roscado situado en una de las caras de un cubo de aluminio de 60 mm de arista. El orificio roscado y la parte anterior del objetivo de reflexión presentan la misma métrica RMS. El cubo de aluminio comprende además en su cara opuesta, otro orificio de 25,4
30 milímetros de diámetro, atornillado a un microposicionador XY de forma cilíndrica y de 30 milímetros de diámetro.

En el interior del cubo de aluminio se sitúa una lámina semirreflectante, configurada para dividir el haz de luz incidente, procedente de la muestra a través del objetivo de reflexión, en dos haces de luz: un haz de luz reflejado y un haz de luz transmitido. El haz reflejado se recoge en una cámara anclada a un orificio situado en una de las caras del cubo de aluminio, mediante tornillos.

En el interior del microposicionador XY se sitúa concéntricamente un adaptador de fibra óptica SMA que permite la conexión de la fibra óptica a cualquier dispositivo de caracterización espectroscópica. La fibra óptica recoge el haz de luz transmitido procedente de la muestra y lo transmite hasta dicho dispositivo de caracterización, de tal forma que es posible realizar el análisis espectroscópico de la muestra.

La lámina semireflectante es del tipo Round Beamsplitter, está optimizada para los rangos del ultravioleta y el visible, operativa en un amplio rango espectral (400-700 nm), UVFS, de 12.5 milímetros de diámetro y presenta una relación de haz reflejado-transmitido de 50%-50%.

Esta lámina semireflectante está adherida a la cara oblicua de una pieza prismática, de aluminio y de base triangular, que se encuentra situada en el interior del cubo de aluminio. En una de las caras de la pieza prismática, se ha mecanizado un orificio cilíndrico de 9 milímetros de diámetro, con su eje paralelo y perpendicular a las dos caras ortogonales del prisma. La pieza está orientada de forma que el eje del orificio es paralelo al eje óptico del microscopio, lo que proporciona una inclinación de la lámina de 45° con respecto al eje del microscopio.

Esta pieza prismática está unida a una de las caras interiores sin orificios del cubo de aluminio. Dicha cara presenta en su exterior cuatro guías cilíndricas que permiten retirar la lámina semireflectante del interior del cubo de aluminio, de tal forma que toda la luz incidente procedente de la muestra sea transmitida directamente a la fibra óptica.

Una de las caras del cubo de aluminio se encuentra atornillada a un microposicionador XYZ anclado a la columna central, permitiendo desplazar el sistema de enfoque y detección en altura y en el plano XY, con un recorrido de 25 milímetros en cada uno de los tres ejes.

5

La figura 5 muestra el esquema de una muestra situada en el interior de una celda DAC sobre la que se realizan medidas de absorción óptica con el microscopio de la invención. La celda DAC es del tipo Boehler-Almax y utiliza diamantes de culata de 0.35 mm. La cavidad hidrostática donde está emplazada la muestra y los sensores de presión (bolas de rubí de 10 μm de diámetro) es de forma cilíndrica con un diámetro de 0.1 mm y una altura de 40 μm .

10

Para obtener el espectro de absorción de una muestra a alta presión, se introduce la muestra, preferentemente de forma plano-paralela de tamaño aproximado de $0.05 \times 0.05 \times 0.02 \text{ mm}^3$, en la cavidad hidrostática. El tamaño de la muestra es muy importante, ya que tiene que ser mayor que el spot de luz, a fin de garantizar que todo el haz pase a través de la muestra, pero a su vez debe dejar espacio libre dentro de la cavidad, de tal forma que sea posible obtener la señal de referencia (I_0). La cavidad cilíndrica se rellena finalmente con parafina como medio hidrostático y se aplica una presión.

15

20

A continuación la celda DAC se sitúa en el sistema portamuestras, fijando su posición en el espacio existente entre las dos plataformas. Este anclaje permite posicionar la celda en el mismo punto del plano XY de forma repetitiva tras diferentes operaciones de extracción–posicionamiento. La posición de la muestra puede optimizarse con el microposicionador del portamuestras para un correcto centrado de la misma.

25

Una vez colocada y centrada la celda en el portamuestras, se focaliza la luz del sistema de iluminación dentro de la cavidad hidrostática a través del objetivo de reflexión con ayuda del microposicionador XYZ. El spot de luz de 20 μm de

30

diámetro se sitúa en una región libre de muestra de la cavidad para la obtención del espectro de referencia (I_0) o sobre la muestra para la obtención del espectro de muestra (I). En ambos casos la ubicación del spot se realiza con la imagen proporcionada por la cámara. La luz transmitida se recoge a través de la fibra óptica acoplada a un espectrómetro para su análisis. A partir de las intensidades de luz en función de la longitud de onda, $I(\lambda)$ e $I_0(\lambda)$, se obtiene el espectro de absorción a través de la fórmula:

$$A(\lambda) = \log \frac{[I_0(\lambda) - I_{\text{bck}}(\lambda)]}{[I(\lambda) - I_{\text{bck}}(\lambda)]}$$

Siendo $A(\lambda)$ la absorbancia a la longitud de onda λ , e $I_{\text{bck}}(\lambda)$ la intensidad de oscuridad obtenida focalizando un punto opaco de la cavidad.

REIVINDICACIONES

1. Microscopio (10) con óptica de doble objetivo para la caracterización espectroscópica de una muestra cuya área está comprendida en el rango que va desde los micrómetros cuadrados hasta las décimas de milímetros cuadrados, que comprende un sistema de iluminación (12, 30) configurado para iluminar la muestra en un punto cuyo diámetro está comprendido entre aproximadamente 5 μm y 30 μm , y un sistema de enfoque y detección (13, 40) configurado para recoger la señal procedente de la muestra iluminada, estando el microscopio caracterizado por que el sistema de iluminación (12, 30) y el sistema de enfoque y detección (13, 40) son independientes, están situados en lados opuestos de la muestra, presentan movilidad independiente a lo largo de las tres direcciones del espacio y están configurados para permitir cualquier medida espectroscópica, incluyendo la absorción, de muestras emplazadas en entornos dispersivos y de difícil acceso.

2. El microscopio de la reivindicación 1, que comprende además un sistema portamuestras (11, 20), situado entre el sistema de iluminación (12, 30) y el sistema de enfoque y detección (13, 40), extraíble e independiente de ambos sistemas (12, 30, 13, 40), con movilidad en los tres ejes, y configurado para fijar diferentes tipos de muestras, o entornos de muestra, entre dos plataformas (21, 22) comprendidas en dicho sistema portamuestras (11, 20).

3. El microscopio de la reivindicación 2, donde una de dichas plataformas (21) es móvil y se desplaza por al menos dos guías (23).

4. El microscopio de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el sistema de iluminación (12, 30) comprende un objetivo de reflexión (31) configurado para aprovechar la mayor cantidad de luz procedente de una fuente de luz y focalizarla sobre la muestra.

5. El microscopio de la reivindicación 4, donde el sistema de iluminación (12, 30) comprende además un adaptador (34) alineado con la parte anterior del objetivo de reflexión (31a) y configurado para permitir la utilización de diferentes fuentes de luz para iluminar la muestra.

5

6. El microscopio de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el sistema de enfoque y detección (13, 40) comprende un objetivo de reflexión (41) configurado para recoger la luz procedente de la muestra iluminada y focalizarla en una fibra óptica.

10

7. El microscopio de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el sistema de enfoque y detección (13, 40) comprende una lámina semirreflectante (45), configurada para dividir el haz de luz procedente de la muestra, en dos haces de luz: un haz de luz reflejado y un haz de luz transmitido.

15

8. El microscopio de la reivindicación 7, donde en la dirección de la luz reflejada se sitúa una cámara (46) configurada para recibir y almacenar las imágenes procedentes del área de exploración de la muestra en tiempo real.

20

9. El microscopio de cualquiera de las reivindicaciones 7 ó 8, donde en la dirección de la luz transmitida se sitúa un adaptador de fibra óptica (43) configurado para conectar la fibra óptica a cualquier dispositivo de caracterización espectroscópica.

25

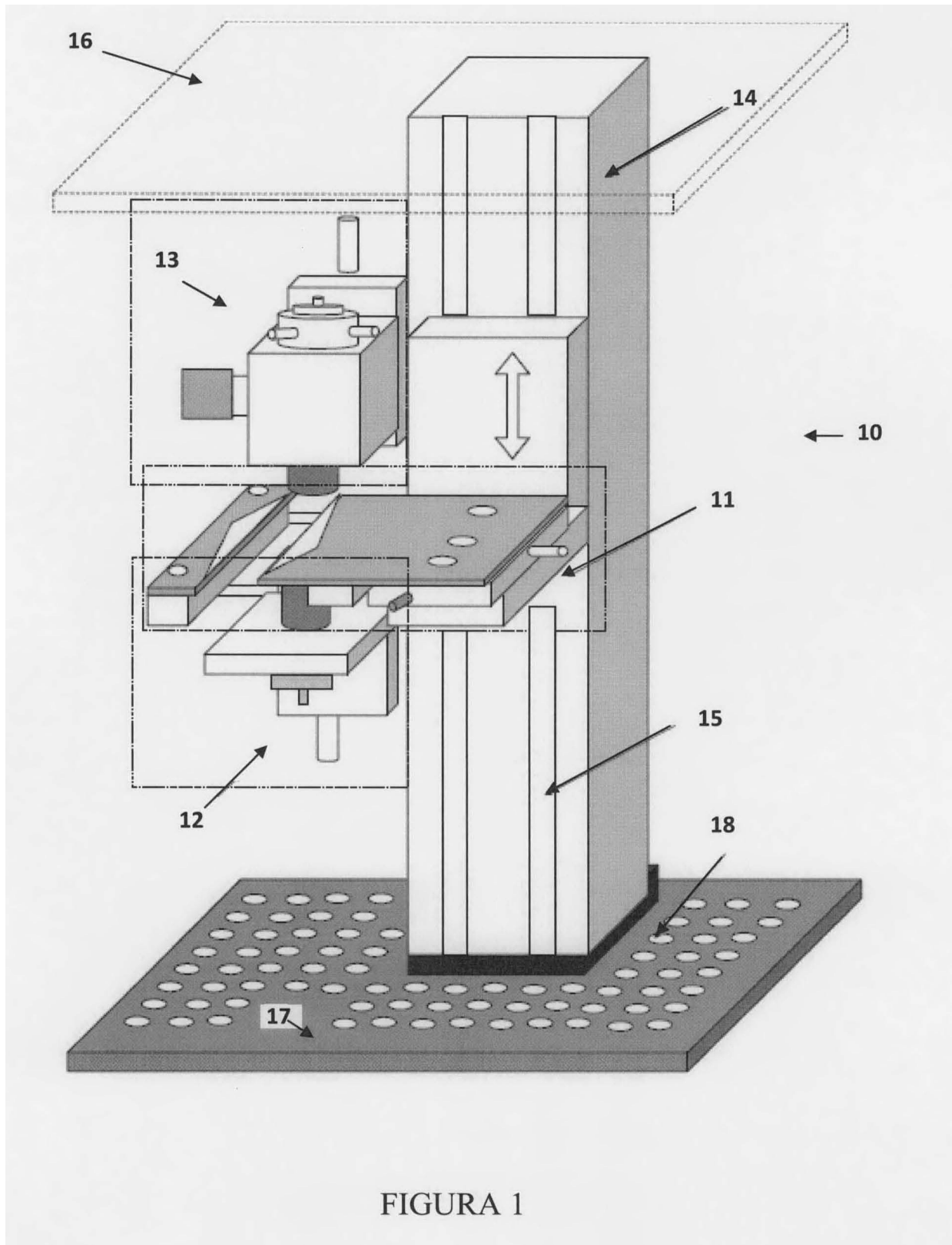
10. El microscopio de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde los sistemas que comprende el microscopio se encuentran acoplados a una columna (14, 27, 36, 50) configurada para permitir el anclaje de diversos elementos.

30

11. El microscopio de la reivindicación 10, donde dicha columna (14, 27, 36, 50) comprende una placa base (16, 17) en cada uno de sus dos extremos, estando los planos de las placas bases (16, 17) situados perpendicularmente a la columna (14, 27, 36, 50).

12. El microscopio de la reivindicación 10, donde dicha columna (14, 27, 36, 50) comprende una placa base (17) en uno de los dos extremos del dispositivo, estando el plano de la placa base (17) situado perpendicularmente a la columna.

5 13. El microscopio de cualquiera de las reivindicaciones 11 ó 12, donde dichas placas base (16, 17) presentan una pluralidad de orificios roscados (18).



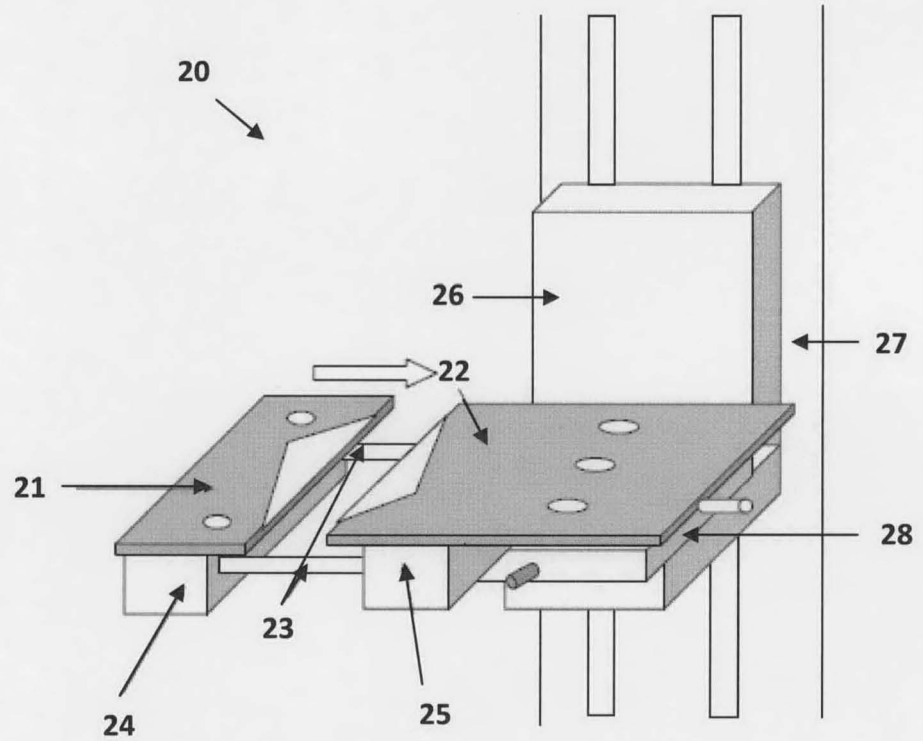


FIGURA 2

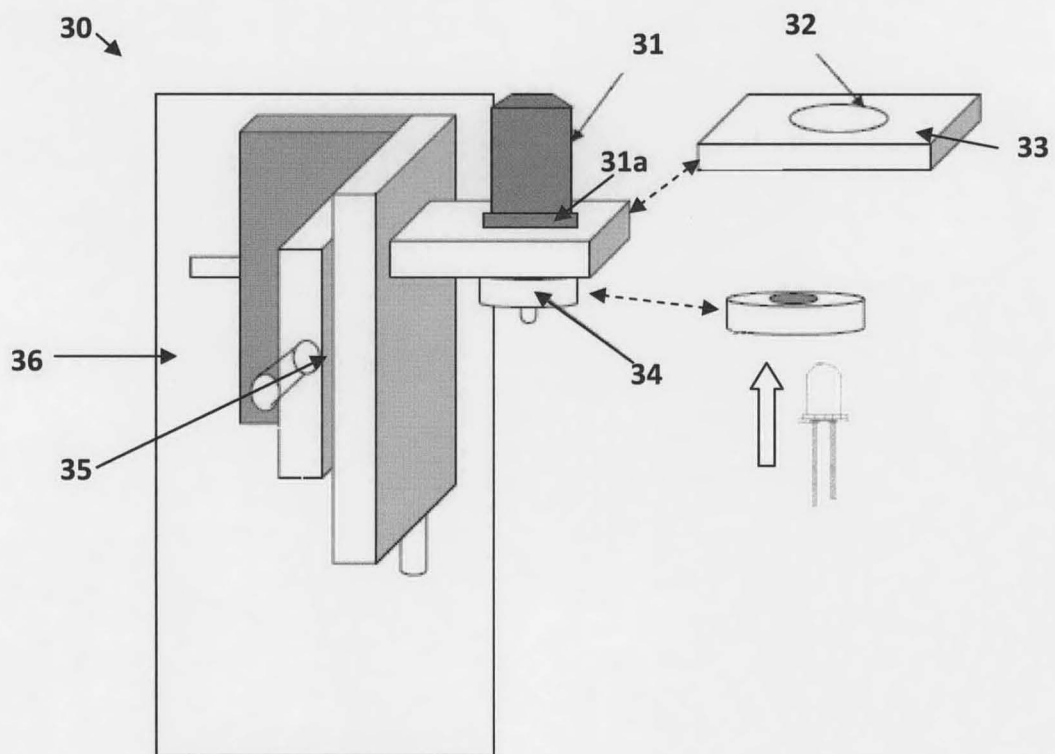
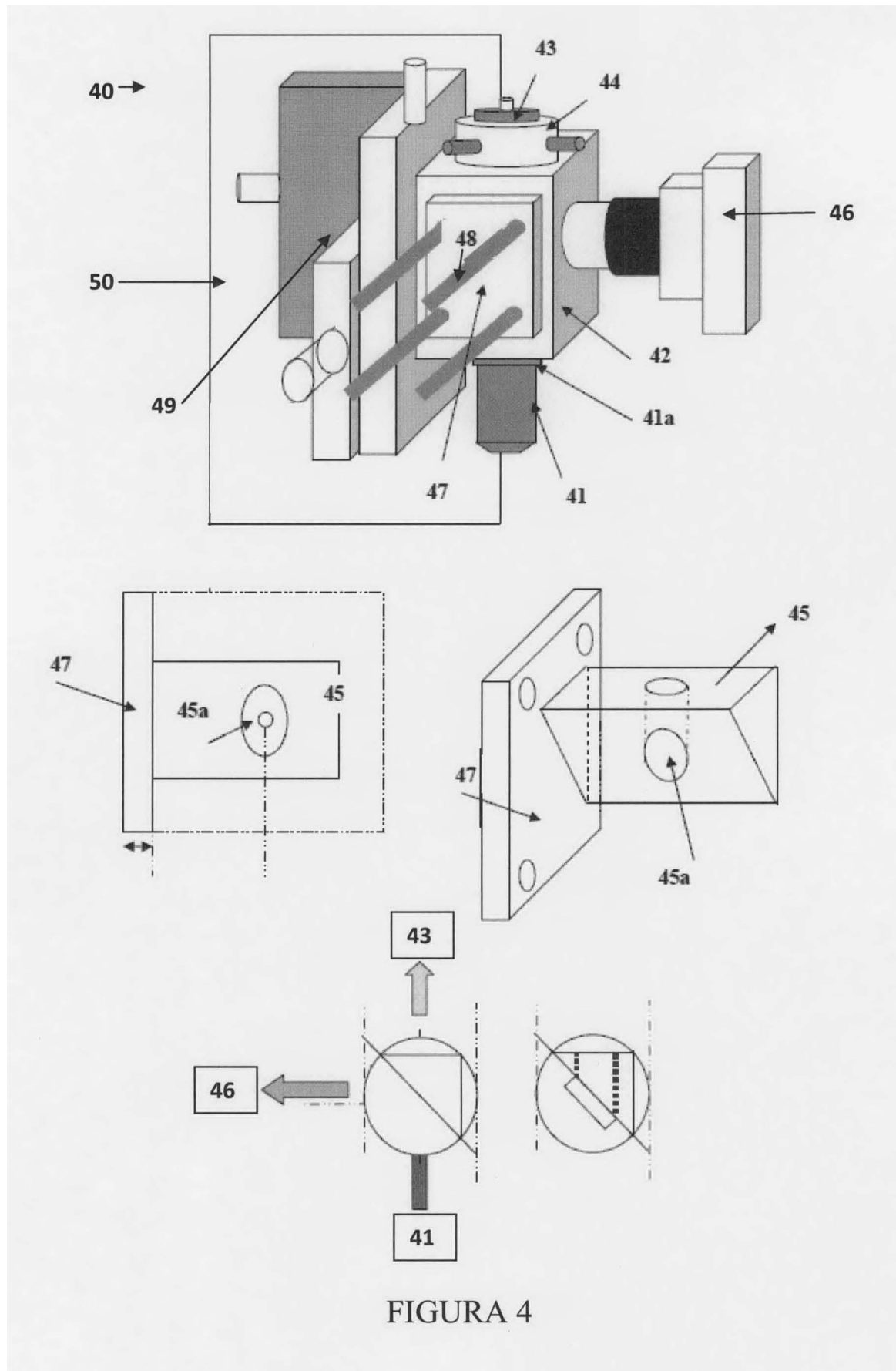


FIGURA 3



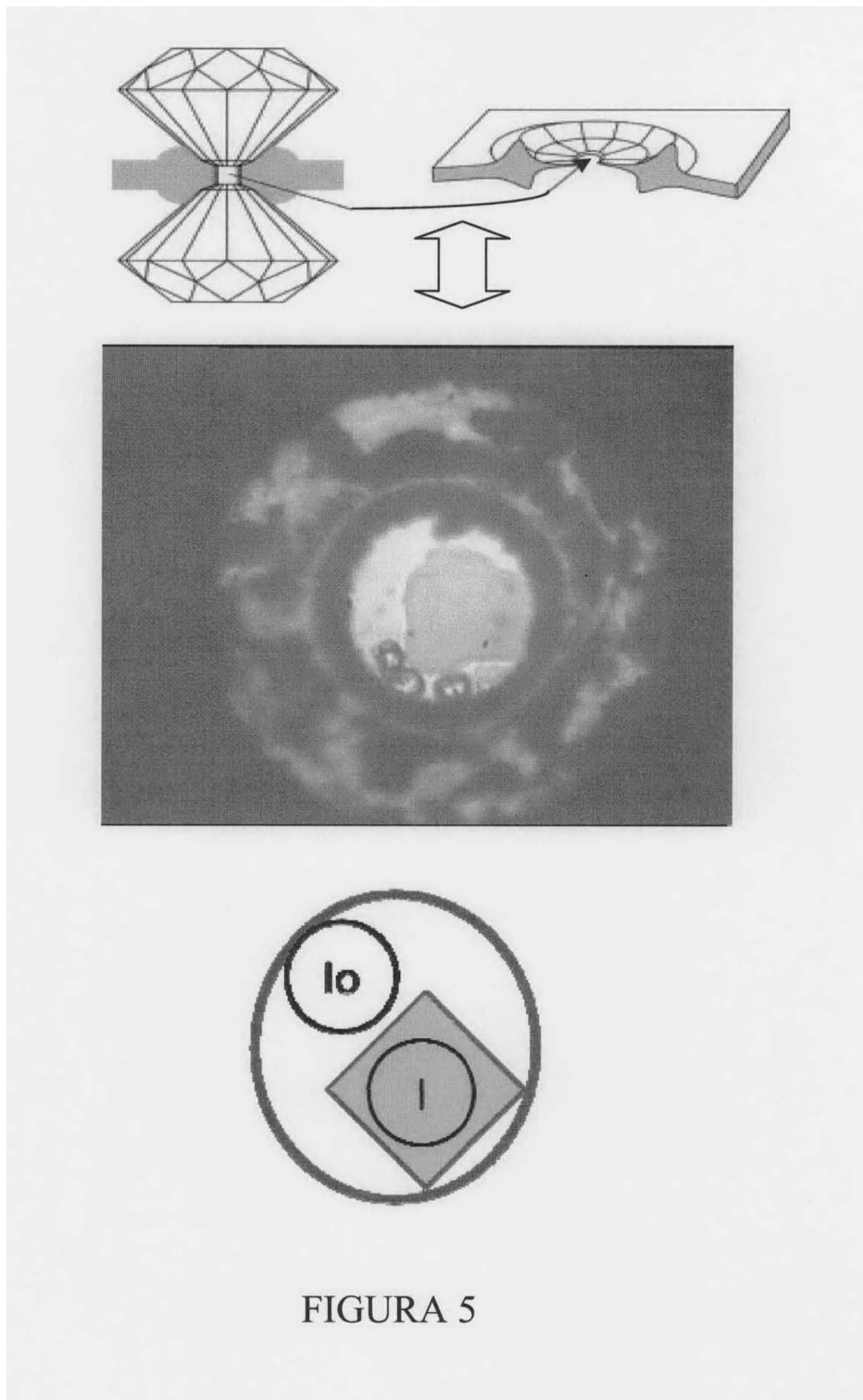


FIGURA 5



- ②① N.º solicitud: 201300973
②② Fecha de presentación de la solicitud: 10.10.2013
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **G02B21/00** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | ⑤⑥ Documentos citados | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|---|----------------------------|
| X | WO 2013090360 A2 (PRESIDENT AND FELLOWS OF HARVARD COLLEGE) 20.06.2013, resumen; página 1, línea 27 – página 2, línea 10; página 5, líneas 2-12; página 5, línea 19 – página 6, línea 9; página 8, línea 12 – página 9, línea 15; página 9, línea 30 – página 10, línea 31; página 12, línea 19 – página 13, línea 9; página 13, línea 26 – página 14, línea 21; página 27, línea 26 – página 28, línea 7; figuras 1A,1B. | 1,4-6,10 |
| Y | | 7-9 |
| X | US 5278413 A (YAMAGUCHI, T. et al.) 11.01.1994, resumen; columna 2, líneas 24-47; columna 3, líneas 22-63; columna 4, línea 52 – columna 5, línea 23; figuras 1,2. | 1,4-6,10 |
| Y | | 7-9 |
| A | GB 2195467 A (AIRE SCIENTIFIC LIMITED) 07.04.1988, todo el documento. | 1-10 |
| A | US 2010/0231922 A1 (HESS, H. et al.) 16.09.2010 | |

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
29.04.2014

Examinador
Ó. González Peñalba

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

G02B, G01B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, INSPEC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 29.04.2014

Declaración**Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)**

Reivindicaciones 1-13
Reivindicaciones

SI
NO

Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)

Reivindicaciones 2, 3, 11-13
Reivindicaciones 1, 4-10

SI
NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

| Documento | Número Publicación o Identificación | Fecha Publicación |
|-----------|---|-------------------|
| D01 | WO 2013090360 A2 (PRESIDENT AND FELLOWS OF HARVARD COLLEGE) | 20.06.2013 |
| D02 | US 5278413 A (YAMAGUCHI, T. et al.) | 11.01.1994 |

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

Se considera que la invención definida en las reivindicaciones 1 y 4-10 de la presente Solicitud carece de actividad inventiva por poder ser deducida del estado de la técnica de un modo evidente por un experto en la materia.

En efecto, partiendo del documento D01, citado en el Informe sobre el Estado de la Técnica (IET) con las categorías X e Y para dichas reivindicaciones y considerado el antecedente tecnológico más próximo al objeto en ellas definido, se describe en él un microscopio (representado esquemáticamente en las Figuras 1A y 1B -las referencias entre paréntesis aluden, en lo que sigue, a este documento-) de doble objetivo (Obj. 1 y Obj. 2 -Figura 1B-) (apto) para la caracterización espectroscópica (el detector puede ser un espectrómetro -página 13, línea 6-) de una muestra, el cual comprende un sistema de iluminación, configurado para iluminar la muestra en un punto (según se ilustra con el sistema de iluminación a la izquierda del Obj. 1 en la Figura 1B, y con el haz lineal que atraviesa la muestra en esta misma figura), y un sistema de enfoque y detección (constituido por el Obj. 2 que recoge el haz y el sistema óptico que lo conduce a la CCD), configurado para recoger la señal procedente de la muestra iluminada, de tal modo que el sistema de iluminación (constituido, en una variante de realización, como se ha visto, por el Obj. 1) es (en la alternativa de diseño recogida en la página 10, línea 11) independiente del sistema de enfoque y detección (Obj. 2) y está situado en un lado opuesto con respecto a la muestra (Figura 1B).

Se constatan, por tanto, algunas diferencias en D01 con respecto a la primera reivindicación de la invención:

- 1.- No se recogen en él magnitudes concretas del tamaño de la muestra ni del punto de iluminación;
- 2.- No se alude expresamente a la movilidad de los sistemas de iluminación y de enfoque y detección en las tres direcciones del espacio; y
- 3.- No hay referencia a su adecuación a medidas espectrométricas en entornos dispersivos y de difícil acceso.

Las dimensiones expresadas son, sin embargo, las propias del campo tecnológico de la invención y, por tanto, están dentro de los rangos que cabe esperar que un experto de la técnica contemple a la hora de poner en práctica el microscopio esquemáticamente descrito en D01, sin que se hayan aportado, por lo demás, características diferenciadoras en la invención que permitan alcanzar tales dimensiones; y otro tanto puede afirmarse de la tercera diferencia, característica "de deseo" que expresa una pretendida ventaja de la invención sin aportar elementos técnicos diferenciadores en esta reivindicación que permitan conseguirla, salvo la ya mencionada movilidad independiente.

Queda, por tanto, como diferencia técnica esencial de la invención definida en la reivindicación 1 la movilidad en las tres direcciones del espacio del sistema de iluminación y del sistema de enfoque y detección, que resuelve el problema de la flexibilidad adaptativa del microscopio en entornos diversos. Ahora bien, de lo referido en las últimas líneas de la página 10 de D01, en que se recoge la posibilidad de situar, en ciertas alternativas de realización, los planos focales de ambos objetivos de forma que coincidan colinealmente o se solapan entre sí (lo que implica movilidad en el plano xy, sumada a la habitual en el eje z de los microscopios convencionales), y de la evidente simetría de los dos objetivos (claramente apreciada en la Figura 1B), que, además, son independientes, puede intuirse de forma obvia la extensión de uno a otro objetivo de una movilidad independiente en las tres direcciones del espacio, resolviendo de la misma manera dicho problema de flexibilidad adaptativa planteado en la invención y para el que D01 no contempla solución explícita. La invención definida en esta primera reivindicación carece, por tanto, de actividad inventiva con respecto a D01, de acuerdo con el Artículo 8 de la vigente Ley de Patentes.

Las reivindicaciones 4-6 y 10, por su parte, se refieren a elementos accesorios y detalles que, o bien están ya expresamente recogidos en D01 (como el objetivo de reflexión para el sistema de iluminación -véase el sistema óptico de tipo réflex de la Figura 1B, previo al objetivo en sí-), o bien constituyen soluciones a problemas secundarios concomitantes con el esencial de la invención y que ya se han resuelto en la técnica de la misma manera (como el adaptador para el sistema de iluminación, el uso de fibra óptica en la óptica de detección, o la disposición en columna de los diversos componentes).

Y, por último, las reivindicaciones 7-9 se refieren a la división del haz de detección para su observación o almacenamiento directo y su análisis espectroscópico con la instrumentación adecuada, de forma simultánea. D01 no contempla esta posibilidad, pero en el documento D02, citado también en el IET con la categoría Y para estas reivindicaciones, en combinación con este, se resuelve el mismo problema de simultaneidad con elementos similares. Un experto de la técnica recurrirá evidentemente a D02, enfrentado a tal problema, que no encuentra solución en D01, por lo que cabe concluir que dichas reivindicaciones carecen de actividad inventiva con respecto a la combinación de D01 y D01, según el mencionado Art. 8 LP.